

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**
(11) **DE 3405431 C2**

(51) Int. Cl. 4:

G 01 N 27/50

C 12 M 1/36

DE 3405431 C2

- (21) Aktenzeichen: P 34 05 431.6-52
(22) Anmeldetag: 15. 2. 84
(43) Offenlegungstag: 28. 3. 85
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 26. 11. 87

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

07.09.83 CH 4889-83

(73) Patentinhaber:

Proton AG, Zug, CH

(74) Vertreter:

Henkel, G., Dr.phil.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänel, W...
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

(72) Erfinder:

Brinkmann, Heinz-Jürgen, 6000 Frankfurt, DE;
Bühler, Hans, Dr., Mettmannstetten, CH; Lohrum,
Albert, 6000 Frankfurt, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 24 12 577
DE-OS 31 00 302
DE-OS 30 40 269
DE-OS 24 36 261
DE-OS 23 49 299
US 41 28 456

DE-Buch: Karl Cammann, Springer Verlag, Berlin
Heidelberg New York: Das Arbeiten mit
innenselektiven Elektroden, Zweite, überarbeitete
und erweiterte Aufl., 1977, Kap. 3.3.2-3.3.5;

(54) Meßsonde zu potentiometrischer Messung von Ionenkonzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre
Verwendung

BEST AVAILABLE COPY

DE 3405431 C2

Vsf.

ZEICHNUNGEN BLATT 1

Nummer: 34 05 431
Int. Cl. 4: G 01 N 27/50
Veröffentlichungstag: 26. November 1987

Fig. 1

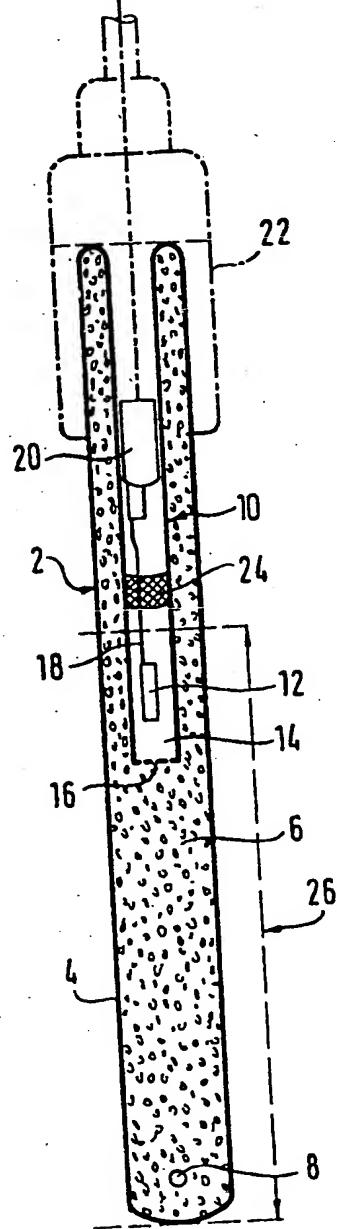


Fig. 2

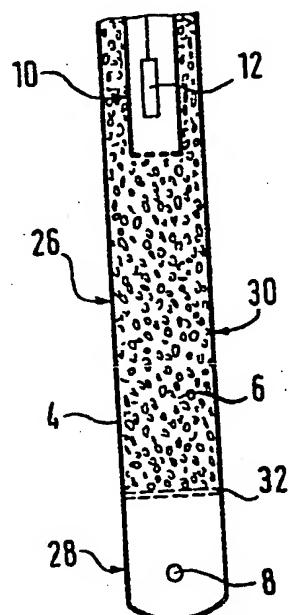
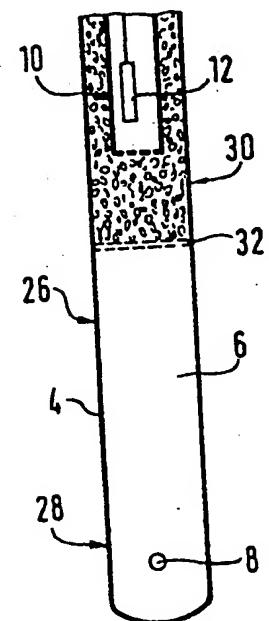


Fig. 3



Patentansprüche

1. Meßsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen mit einem Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse mindestens einen Hohlraum zur Aufnahme eines Bezugselementes und eines Elektrolyten und mindestens eine Öffnung aufweist, durch die der Elektrolyt mit einer außerhalb des Gehäuses befindlichen Meßlösung in Kontakt gebracht werden kann, und einem ionendurchlässigen, mikroporösen, hochviskosen und mechanisch stabilen Polymer, das den vom Gehäuse umschlossenen Hohlraum ausfüllt, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (6, 48) eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überführungszahl in einer wäßrigen Lösung des Neutralsalzes ist, wobei das Polymer und die Neutralsalzsuspension zusammen ein Gel bilden, das eine Trübung durch die Neutralsalzpartikeln aufweist, und daß das Polymer ein feinteiliges Oxyd enthält und mit Drücken > 10 bar belastbar ist.
2. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Neutralsalz Kaliumchlorid ist.
3. Meßsonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (6, 48) eine Suspension von feinteiligen Kaliumchloridpartikeln in einer wäßrigen oder teilwäßrigen Kaliumchloridlösung ist, wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, beträgt.
4. Meßsonde nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumchlorid eine Teilchengröße von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm, aufweist.
5. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Oxyd SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, vorzugsweise Kieselgel, ist.
6. Meßsonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Kieselgel in einer Menge von 30 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 400, insbesondere 200 bis 300, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, enthält.
7. Meßsonde nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselgel eine Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm, aufweist.
8. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein den Wasserdampfpartialdruck erniedrigendes Mittel, vorzugsweise Glycerin oder Äthylglykol, enthält.
9. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem aus Polymer Neutralsalzsuspension gebildeten Gel ein als Patrone ausgebildetes Bezugselement (10) mit einer Elektrode (12) und einem inneren Bezugselektrolyten (14) untergebracht ist.
10. Meßsonde nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Bezugselement (10) als einseitig offene Patrone mit einem offenen Ende (16) ausgebildet ist und der innere Bezugselektrolyt (14) im Gemisch mit dem gleichen Polymer, wie es Bestandteil des Gels ist, vorliegt.
11. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bezugselektrode (2) ausgebildet ist.

12. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Einstabmeßkette (40) ausgebildet ist.

13. Verfahren zur Herstellung der Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung eines Neutralsalzes herstellt, diese mit feinteiligen Neutralsalzpartikeln versetzt, die so erhaltene Suspension mit mindestens einem zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomer oder Präpolymer vermischt, dem Monomer bzw. Präpolymer ein feinteiliges Oxyd zusetzt, das so erhaltene, in flüssiger Form vorliegende Gemisch in das Gehäuse einbringt und dort bis zum Erreichen einer vorgegebenen Viskosität in an sich bekannter Weise polymerisiert, wobei man für eine homogene Verteilung der Neutralsalzpartikeln in dem bei der Polymerisation gebildeten Gel sorgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Neutralsalz Kaliumchlorid verwendet und dieses in eine Suspension überführt, indem man festes Kaliumchlorid in einer 3-molaren Kaliumchloridlösung suspendiert.

15. Verwendung der Meßsonde nach Anspruch 1 zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Meßsonde bei Drücken bis zu 40 bar einsetzt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Meßsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen gemäß Oberbegriff des Anspruches 1, ein Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß Oberbegriff des Anspruches 13 und die Verwendung der Meßsonde zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung.

Es sind zahlreiche Meßsonden zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen bzw. Ionenaktivitäten in vielfältiger Ausgestaltung bekannt. Diese sind allgemein mit einem Diaphragma, z. B. einem porösen Keramikstift, ausgestattet, über das ein in der Meßsonde enthalterner, allgemein in flüssiger Form vorliegender Bezugs- und/oder Brückenelektrolyt mit einer Meßlösung in Kontakt gebracht werden kann. Werden derartige Meßsonden insbesondere für die Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung bei mikrobiologischen Verfahren eingesetzt, so können dort auftretende Verschmutzungen des Diaphragmas zu einer Verschmutzung der Meßergebnisse führen und große Meßfehler von bis zu 60 mV ergeben. Es ist bekannt, daß die Mehrzahl der falschen Ergebnisse auf diesem Umstand beruht.

Außerdem sind Meßsonden bekannt, die einen gelartigen Elektrolyten enthalten. Da dieser bei den bekannten Meßsonden bereits in gelierter Form in das Sondengehäuse eingebracht wird, sind Hohlräume innerhalb des Gehäuses unvermeidlich, so daß diese Meßsonden allgemein nur mit Drücken bis zu 10 bar belastbar sind.

Aus der DE-OS 31 00 302 ist weiterhin eine zur Analyse von Mikromengen biologischer Flüssigkeiten geeignete Meßsonde bekannt, bei der die zur Probe führende Gehäuseöffnung mit einem eine wäßrige Neutralsalzlösung enthaltenden Gel verschlossen ist, wobei der von dem Gehäuse umschlossene Hohlraum von dieser Salzlösung und/oder dem Gel ganz oder teilweise ausgefüllt ist. Das dabei verwendete Gel weist eine verhältnismäßig niedrige Viskosität und eine verhältnismäßig

hohe Permeabilität für Wasser auf, was einerseits zur Folge hat, daß diese Sonde nur bei konstanten und unkritischen Bedingungen (konstante Temperatur, z. B. 37°C, drucklos) eingesetzt werden kann und für eine industrielle Verwendung, z. B. zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung, ungeeignet ist, und andererseits Vorkehrungen erfordert, die es ermöglichen, einer Verarmung des Gels an Neutralsalz aufgrund der hohen Permeabilität für Wasser bei länger dauerndem Betriebe entgegenzuwirken, z. B. ein mit einem Vorratsbehälter in Verbindung stehender Kanal, durch den frische Neutralsalzlösung unter Druck zugeführt werden kann.

Weiterhin ist es von Nachteil, daß derartige Meßsonden bei länger dauerndem Gebrauch Alterungsscheinungen zeigen, die zu Potentialverschiebungen führen können, welche die Meßgenauigkeit beeinträchtigen. Die Überwachung des Alterungszustandes derartiger Meßsonden ist schwierig und erfordert zahlreiche und umständliche Messungen.

Ein bislang nicht gelöstes Problem bei Meßsonden dieser Gattung besteht darin, daß das Referenzpotential häufig über längere Verwendungsdauer instabil ist und im Regelfall wesentlich abnimmt, was besonders dann eintritt, wenn unter Druckwechsel, unter dem Einfluß von Ultraschall oder in sehr verschmutzen Probelösungen gearbeitet wird.

In der DE-OS 24 36 261 ist ein elektrochemischer Gasdetektor zur Messung von Gasspuren in einem Gasgemisch beschrieben. Bei diesem Gasdetektor wird der zu messende Gasstrom an einer von zwei Elektroden einer Meßzelle vorbeigeführt. Beide Elektroden stehen mit einem organischen Elektrolyten in Kontakt. Die zu messende Gaskomponente verändert das elektrochemische Gleichgewicht an der Elektrode, an der der Gasstrom vorbeigeführt wird. Zwischen den beiden Elektroden wird in einem äußeren Schließungskreis ein meßbarer elektrischer Strom erzeugt, wenn eine solche Veränderung des elektrochemischen Gleichgewichts an der einen Elektrode auftritt. Wesentlich an diesem bekannten elektrochemischen Gasdetektor ist dabei, daß der organische Elektrolyt aus einem wasserfreien organischen Gel besteht. Die Gelbildung kann durch Einwirkung eines wasserfreien organischen Lösungsmittels auf ein synthetisches Polymer vorgenommen werden. Für das Polymer und das Lösungsmittel können beide homöopolare organische Moleküle verwendet werden. Auch kann das Gel zur Einstellung der erwünschten elektrischen Leitfähigkeit mit einem Salz dotiert werden, das in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziert.

Die Wirkungsweise des aus der DE-OS 24 36 261 bekannten Gasdetektors beruht also auf der Messung von Leitfähigkeitsänderungen, die durch die Reaktion der zu messenden Gasspuren des Gasgemisches an der einen der beiden Elektroden hervorgerufen werden, so daß eine amperometrische Messung vorliegt.

Das Gel kann bei diesem bekannten Gasdetektor mit einem Salz dotiert sein, wobei nur eine minimale Salzmenge eingesetzt wird, die zwischen 0,1 und 0,5% beträgt. Außerdem ist das Salz in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziert. Mit der Dotierung des Gels mit Salz wird also keine Trübung des Gels hervorgerufen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine potentiometrische Messungen ermöglichte Meßsonde zu schaffen, die auch bei stark verschmutzen Probelösungen und Drücken oberhalb 10 bar genaue Meßergebnisse zu liefern vermag; außerdem soll ein Verfahren

zur Herstellung dieser Meßsonde angegeben werden.

Diese Aufgabe wird bei einer Meßsonde nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 erfahrungsgemäß durch die in dessen kennzeichnenden Teil enthaltenen 5 Merkmale gelöst. Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung der Meßsonde ergibt sich aus dem Patentanspruch 13.

Die Erfundung ermöglicht eine Meßsonde, bei der auf ein Diaphragma verzichtet werden kann, so daß eine 10 hohe Konstanz des Referenzpotentials auch bei stark verschmutzen Probelösungen, bei Druck oder dem Einfluß von Ultraschall in den Probelösungen zu erreichen ist, die mit Drücken wesentlich oberhalb 10 bar belastbar ist und deren Alterungszustand auf einfache Weise ohne Zeitverlust festgelegt werden kann.

Die Meßsonde der angegebenen Art weist gegenüber bekannten Meßsonden zahlreiche Vorteile auf. So wird dadurch, daß das Polymer *in situ* im Gehäuse der Meßsonde gebildet ist, erreicht, daß eine wesentlich höhere 20 Viskosität des Polymers einstellbar ist als bei nachträglichem Einbringen des Polymers in das Gehäuse. Die hohe Viskosität des Polymers erlaubt aber den Verzicht auf die Verwendung eines Diaphragmas, z. B. eines Keramikstiftes oder einer semipermeablen Membran, zum 25 Abschluß des Gehäuses nach außen. Auf diese Weise werden die bei bekannten Meßsonden auftretenden, die Meßgenauigkeit beeinträchtigenden Diaphragma-Verschmutzungen vermieden. Außerdem wird durch die hohe Viskosität des Polymers und durch den Umstand, daß 30 aufgrund der *in-situ*-Bildung des Polymers im Gehäuse dessen vollständige Ausfüllung erreicht werden kann, eine hohe Druckfestigkeit erreicht, die eine Belastung mit Drücken oberhalb 10 bar, insbesondere im Bereich bis zu 40 bar gestattet.

Ein weiterer Vorteil der Meßsonde ist darin zu sehen, daß ihr Alterungszustand visuell feststellbar ist und laufend ohne zusätzliche umständliche Messungen überwacht werden kann. Diese Möglichkeit beruht auf dem Umstand, daß der Elektrolyt *in Form einer Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überführungszahl in einer wäßrigen Lösung dieses Salzes vorliegt*, wobei die feinverteilten Partikeln des Neutralsalzes eine Trübung des Polymers, in dem sie eingeschlossen sind, hervorrufen. Diese Trübung nimmt mit fortschreitender Alterung ab, da die feinverteilten Neutralsalzpartikeln laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung vorliegt. Zwischen dem im 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430

tentanspruch 5, insbesondere von Kieselgel in der in Patentanspruch 6 angegebenen Menge und mit der in Patentanspruch 7 angegebenen Teilchengröße, läßt sich eine besonders hohe Viskosität und Elastizität des aus Polymer und Elektrolyt gebildeten Gels erreichen.

Die feinteiligen Oxyde bewirken nicht nur eine signifikante Erhöhung der Viskosität, sondern gleichzeitig eine merkliche Verbesserung der mechanischen Festigkeit. Außerdem wirken die genannten Oxyde gleichzeitig als Adsorptionsmittel für Fremdionen.

Besonders vielseitige Einsatzmöglichkeiten der Meßsonde gestatten Elektrolytzusammensetzungen entsprechend den Patentansprüchen 2 bis 4 und 6.

Durch den Gehalt an einem den Wasserdampfpartialdruck erniedrigenden Mittel gemäß Anspruch 8, wobei Glycerin besonders bevorzugt ist, wird auch bei langerer ungeschützter Lagerung der Meßsonde ein Austrocknen verhindert.

Ein besonders vorteilhafter und leicht zu realisierender Aufbau der Meßsonde ist in den Patentansprüchen 9 und 10 umschrieben, wobei die Meßsonde sowohl gemäß Patentanspruch 11 als Bezugselektrode oder gemäß Patentanspruch 12 als Einstabmeßkette ausgebildet sein kann. Im letzteren Fall können sowohl der Bezugselektrolyt als auch der Brückenelektrolyt in Form eines Gels, wie beschrieben, vorliegen.

Das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 13 beschriebene Herstellungsverfahren ermöglicht eine einfache, mit geringem Zeit- und Kostenaufwand durchzuführende Herstellung der Meßsonde. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß die Viskosität des aus Polymer und NeutralsalzSuspension gebildeten Gels entsprechend den gestellten Anforderungen exakt eingestellt werden kann und daß außerdem die Bildung unerwünschter Hohlräume, die bei Druckbelastung zu einer Zerstörung der Meßsonde führen können, unterbunden werden kann. Außerdem lassen sich durch geeignete Wahl der zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomere und/oder Präpolymere die Porengröße des Polymers und damit dessen Diffusionsverhalten einwandfrei steuern.

Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens ist im Patentanspruch 14 umschrieben, der eine bevorzugte Elektrolytkombination beinhaltet.

Die Meßsonde der eingangs erwähnten Art kann zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung verwendet werden, wobei ihr Aufbau einen Einsatz bei Drücken bis zu 40 bar erlaubt. Durch die Möglichkeit, den Alterungszustand der Meßsonde auf einfache Weise laufend zu überwachen, wird außerdem eine hohe Meßgenauigkeit auch bei langdauerndem Einsatz erreicht.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen beschrieben, dabei zeigt

Fig. 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde im Längsschnitt,

Fig. 2 einen Teilstab der Meßsonde der Fig. 1 in einem ersten Alterungszustand,

Fig. 3 einen Teilstab der Meßsonde der Fig. 1 in einem zweiten Alterungszustand,

Fig. 4 eine als Einstabmeßkette ausgebildete Meßsonde in verkürzter Darstellung im Längsschnitt,

Fig. 5 eine Meßsonde mit verlängerter Diffusionsstrecke in schematischer Darstellung im Längsschnitt.

Fig. 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde 2 mit einem Gehäuse 4 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z. B. Polyäthylen. Das Gehäuse 4 dient zur Aufnahme

eines Bezugselektrolyten 6, der über mindestens eine Öffnung 8 beim Eintauchen der Meßsonde 2 in eine in der Figur nicht dargestellte Meßlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden kann. Der Bezugselektrolyt 6 liegt in Form eines, ein feinteiliges Oxyd, insbesondere Kieselgel, enthaltenden, ionendurchlässigen mikroporösen Gels mit hoher Viskosität, z. B. 10 000 cP, vor, und ist vorzugsweise ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-acrylamid, in dessen Poren eine Suspension feinteiliger Partikel eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überführungszahl in einer Lösung dieses Salzes eingeschlossen ist, wobei das Neutralsalz bevorzugt Kaliumchlorid ist. Aufgrund der suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln zeigt der gelartige Bezugselektrolyt 6 eine gleichmäßige Trübung und somit ein milchiges Aussehen.

Der Bezugselektrolyt 6 umgibt ein als einzig offene Patrone ausgebildetes Bezugselement 10, das ebenfalls im Gehäuse 4 untergebracht ist. Das Bezugselement 10 enthält eine Elektrode 12 mit bekanntem Potential, beispielsweise eine Ag/AgCl-Elektrode, die durch einen in eine KCl-Lösung als innerem Bezugselektrolyten 14 eintauchenden chlorierten Silberdraht gebildet ist. Um ein Ausfließen des inneren Bezugselektrolyten 14 am offenen Ende 16 des Bezugselementes 10 zu verhindern, ist er in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie im Falle des Bezugselektrolyten 6, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 16 gegenüberliegenden Teil des Bezugselementes 10 ist ein über eine drahtförmige Zuleitung 18, z. B. einen Platindraht, mit der Elektrode 12 verbundener Steckkontakt 20 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 22 oder außerhalb des Gehäuses 4 angeordneten Anschlußelementen hergestellt werden kann. Außerdem ist innerhalb des Bezugselementes 10 eine Dichtung 24, z. B. eine Glas- oder Kunststoffdichtung, vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontakte 20 mit dem inneren Bezugselektrolyten 14 verhindert wird.

Die Meßsonde 2 wird bevorzugt hergestellt, indem man das Bezugselement 10 in das Gehäuse 4 einbringt, dieses evakuiert und anschließend eine Mischung von zur Bildung Polymers bestimmten Monomeren und/oder Präpolymeren und gegebenenfalls Polymerisations- und/oder Vernetzungskatalysatoren und einer NeutralsalzSuspension, wie sie durch homogenes Verteilen feinteiliger Neutralsalzpartikeln in einer Lösung des Neutralsalzes erhalten wird, in das Gehäuse einsaugt und dort zur Polymerisation und gegebenenfalls Vernetzung bringt. Man verwendet hierzu vorzugsweise ein Gemisch aus Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, wobei der Anteil des N,N'-Methylen-bis-Acrylamids 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt, und fügt diesem Gemisch einen oder mehrere Polymerisationskatalysatoren hinzu. Für die Polymerisation auf chemischem Wege werden $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, und für die Photopolymerisation Riboflavin und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die ebenfalls vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, bevorzugt. Bei Verwendung des beschriebenen Gemisches erhält man ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, das eine Netzstruktur aufweist und hinsichtlich seines Diffusionsverhaltens seiner Stabilität und seiner Viskosität besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweist.

Die vorteilhaften Eigenschaften des Gels werden

noch weiter verbessert, wenn man ein feinteiliges Oxyd oder Oxydgemisch, z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , zusetzt. Besonders geeignet ist hierfür Kieselgel, das nicht nur eine Erhöhung des Viskosität und Elastizität, sondern gleichzeitig eine signifikante Verbesserung der mechanischen Festigkeit bewirkt. Außerdem wirken die genannten Oxyde als Adsorptionsmittel für aus der Meßlösung ein-dringende Fremdionen.

Zu *acm* in flüssiger Form vorliegenden Gemisch aus Monomeren und/oder Präpolymeren, Vernetzungskatalysator und Kieselgel fügt man dann die Neutralsalz-suspension, vorzugsweise eine Suspension von feinteiligen KCl-Partikeln in einer wäßrigen 3-molaren Kaliumchloridlösung hinzu. Die Teilchengröße der KCl-Partikeln beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15 mm. Die Menge des Kaliumchlorids wird zweckmäßigerweise so bemessen, daß der KCl-Gehalt des fertigen Polymers mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800 und insbesondere 200 bis 400 Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers enthält.

Diese Mischung ergibt nach beendigter Polymerisation ein hochviskoses, mikroporöses Gel. Das Gel zeichnet sich durch eine sehr gute mechanische Festigkeit und durch eine vernachlässigbar kleine Permeabilität für Wasser aus. Letztere verhindert eine Verarmung des Gels an KCl auch bei länger dauerndem Betrieb.

Um ein Austrocknen des Gels auch bei längerer ungeschützter Lagerung zu verhindern, kann dem zur Bildung des Gels bestimmten Gemisch ein den Wasserdampfpartialdruck herabsetzendes Mittel zugesetzt werden. Hierfür eignen sich beispielsweise Glycerin, Äthylenglykol und ähnliche Verbindungen, wobei Glycerin bevorzugt ist.

Da das Gel *in situ* im Gehäuse 4 erzeugt wird, kann einerseits eine vollständige Ausfüllung des Gehäuses erreicht und eine Viskosität eingestellt werden, die beim nachträglichen Einfüllen des den Bezugselektrolyten 6 bildenden Gemisches nicht erreicht werden könnte. Die hohe Viskosität des Bezugselektrolyten 6 bringt den Vorteil, daß auf ein Diaphragma zum Verschluß der Öffnung 8 verzichtet werden kann. Durch die vollständige Ausfüllung des Gehäuses mit dem Bezugselektrolyten 6 wird eine hohe Druckstabilität erreicht, so daß die Meßsonde mit Drücken bis zu 40 bar belastbar ist.

Die im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln sind die Ursache für eine gleichmäßige Trübung dieses Elektrolyten, die sich im ursprünglichen Zustand über die ganze Länge des vom Bezugselektrolyten 6 ausgefüllten Gehäuses 4 erstreckt. Diese Trübung, deren Stärke von der Konzentration und/oder der Teilchengröße der suspendierten Neutralsalzpartikel abhängt, kann mit bloßem Auge beobachtet werden.

Mit fortschreitender Alterung findet ein zunehmendes "In-Lösung-Gehen" der im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten Neutralsalzpartikeln statt, wodurch allmählich eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung, die auf dem suspendierten Kieselgel beruht, entsteht. Dieser Vorgang wird durch ein weitgehendes Verschwinden der Trübung angezeigt, wobei in dem Teil des gelartigen Bezugselektrolyten 6, in dem alle Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind, die durch die Neutralsalzpartikeln hervorgerufene Trübung gänzlich verschwunden und nur noch die durch das Kieselgel bewirkte schwache Trübung feststellbar ist. Für die Beobachtung ist dabei insbesondere der Teilabschnitt 26 der Meßsonde 2 geeignet.

Die Fig. 2 und 3 zeigen den Teilabschnitt 26 der in Fig. 1 dargestellten Meßsonde 2 in verschiedenen Alterungszuständen, wobei Fig. 2 ein früheres Stadium und Fig. 3 ein fortgeschrittenes Stadium der Alterung zeigt.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß der Bezugselektrolyt 6 in einem der Öffnung 8 des Gehäuses 4 benachbarten ersten Teilbereich 28 nur eine schwache, im Vergleich zur 10 ursprünglichen wesentlich geringere Trübung aufweist. Dieser Teilbereich ist durchscheinend, woraus folgt, daß der Bezugselektrolyt 6 im Teilbereich 28 frei von suspendierten Neutralsalzpartikeln ist. Demgegenüber weist der Bezugselektrolyt 6 in einem dem Bezugselement 10 benachbarten zweiten Teilbereich 30 die 15 ursprüngliche Trübung aufgrund der vorhandenen Neutralsalzpartikeln auf. Zwischen dem ersten Teilbereich 28 und dem zweiten Teilbereich 30 befindet sich eine deutlich sichtbare Phasengrenze 32, die ohne Schwierigkeiten visuell exakt beobachtet werden kann. In dem in 20 dieser Figur dargestellten frühen Stadium ist der erste Teilbereich 28 klein im Vergleich zum zweiten Teilbereich 30, d. h. die Phasengrenze 32 befindet sich in der Nähe der Öffnung 8.

Fig. 3 zeigt, daß in dem dort dargestellten fortgeschrittenen Stadium der Alterung die Phasengrenze 32 weit in Richtung des Bezugselementes 10 verschoben 25 ist, so daß der von suspendierten Neutralsalzpartikeln freie erste Teilbereich 28 groß ist im Vergleich zum zweiten, suspendierten Neutralsalzpartikeln enthaltenden Teilbereich 30.

Da die Phasengrenze 32 deutlich sichtbar ist, kann ihre Wanderung in Richtung des Bezugselementes 10 ohne Schwierigkeiten visuell verfolgt werden. Da aus der Lage der Phasengrenze 32 auf den Alterungszustand des Bezugselektrolyten 6 in der Meßsonde 2 geschlossen werden kann und der Zusammenhang zwischen Alterungszustand und einer damit verbundenen Potentialverschiebung bekannt ist, können bei Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 möglicherweise auftretende Potentialverschiebungen von einem Benutzer leicht erkannt und entsprechende Gegenmaßnahmen rechtzeitig eingeleitet werden, ohne daß vorhergehende umständliche Messungen durchgeführt werden müssen. Eine zeitliche Verschiebung zwischen der Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 und dem Eintreten einer Potentialverschiebung kann von einem Benutzer jederzeit rechnerisch oder durch Versuche ermittelt werden.

Fig. 4 zeigt eine als Einstabmeßkette ausgebildete 30 Meßsonde 40 mit einem Gehäuse 42 aus elektrisch isolierendem Material, z. B. Glas oder Kunststoff, wie Polyäthylen. Das Gehäuse 42 weist mindestens eine Öffnung 44 auf, durch die ein in einem an die Wandung des Gehäuses 46 anschließenden Ringraum 46 befindlicher Bezugselektrolyt 48 beim Eintauchen in eine Meßlösung mit dieser in Berührung gebracht werden kann. Im Ringraum 46 ist außerdem ein Bezugselement 50 untergebracht, dessen Aufbau demjenigen des Bezugselementes 10 in Fig. 1 entspricht. Der Ringraum 46 umgibt einen Innenraum 52, in dem eine Ableitelektrode 54, z. B. ein Silber-Draht, angeordnet ist. Die über eine Leitung 56, z. B. einem Platindraht, mit einem Kontaktterminal 58 verbundene Ableitelektrode 54 ist von einem Innenpuffer 60 umgeben. Um einen Ionenaustausch 55 zwischen dem Innenpuffer 60 mit einer Meßlösung beim Eintauchen in diese zu erreichen, ist der untere Teil des Innenraumes 52 mit einer ionensensitiven Membran 62, z. B. einer Glasmembran, versehen. Außerdem befindet

sich im Innenraum 52 in der Nähe des Kontaktleitentes 58 eine Dichtung 64, mit deren Hilfe verhindert werden kann, daß der Innenpuffer 60 mit dem Kontaktlement 58 und gegebenenfalls mit im Kopfteil 66 der Meßsonde 40 oder außerhalb des Gehäuses 42 angeordneten Anschlußelementen in Berührung kommt.

Die Herstellung der Meßsonde 40 kann in analoger Weise wie diejenige der Meßsonde 2 erfolgen. Die Funktionsweise der Meßsonde 40 ist insbesondere bezüglich der Überwachung des Alterungszustandes derjenigen der Meßsonde 2 analog.

Fig. 5 zeigt eine schematische Darstellung einer Meßsonde 70 mit stark verlängerter Diffusionsstrecke. Die Meßsonde 70 weist ein Gehäuse 72 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z. B. Polyäthylen, auf. Im Inneren des Gehäuses 72 ist eine als Patrone ausgebildete Bezugselektrode 74, deren Aufbau der Meßsonde 2 entspricht und die ein rohrförmiges Gehäuse 76 aufweist, das dem Gehäuse 4 der Meßsonde 2 entspricht, mit der Ausnahme, daß das rohrförmige Gehäuse 76 an seinem unteren Ende 78 geschlossen, d. h. keine Öffnung aufweist, und an seinem oberen Ende 80 offen ist. Im Inneren der Bezugselektrode 74 ist eine innere Bezugselektrode 82, z. B. eine Ag/AgCl-Elektrode, untergebracht, die über eine Leitung 84, z. B. einen Pt-Draht, mit im Kopfteil 86 des Gehäuses 72 oder außerhalb angeordneten Anschlußelementen verbunden werden kann. Die Bezugselektrode 74 ist vollständig von einem gelinierten Elektrolyten 88, der das Gehäuse 72 vollständig ausfüllt, umgeben. Die Zusammensetzung des Elektrolyten 88 ist gleich derjenigen des Elektrolyten in der Bezugselektrode 74 und entspricht beispielsweise derjenigen des Bezugselektrolyten 6. Über eine am unteren Ende 90 des Gehäuses 72 angeordnete Öffnung 92 kann der Elektrolyt 88 beim Eintauchen der Meßsonde 70 in eine in der Figur nicht dargestellte Meßlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden.

Aus der Fig. 5 ist ersichtlich, daß die Diffusionsstrecke, d. h. die Weglänge von der Öffnung 92 bis zur inneren Bezugselektrode 82 im Vergleich zu derjenigen bei der Meßsonde 2 in Fig. 1 erheblich verlängert ist. Sie erstreckt sich von der Öffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und von dort bis zur inneren Bezugselektrode 82. Mit fortschreitender Alterung wandert die Phasengrenze zwischen der nur schwach getrübten Lösung, in der alle Neutralsalzpartikel gelöst sind, und der Suspension, die durch die darin suspendierten Neutralsalzpartikeln eine Trübung aufweist, zunächst von der Öffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und dann innerhalb des rohrförmigen Gehäuses 76 bis zur inneren Bezugselektrode 82. Erst wenn die Phasengrenze die innere Bezugselektrode 82 erreicht hat, beginnt die Spannung der Bezugselektrode zu driften. Daraus folgt, daß diese Ausgestaltung gegenüber der in Fig. 1 dargestellten eine erheblich längere Lebensdauer besitzt.

Beispiel

Eine erste wäßrige Lösung wurde aus 40 g Acrylamid, 2,75 g Äthylen-bis-(acrylamid) und 0,23 ml N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt.

Eine zweite Lösung wurde aus 0,14 g Ammoniumsulfat in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt. Beide Lösungen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, bis vollständige homogene Lösungen erhalten

wurden.

Die erste Lösung wurde mit einer Wasserstrahlpumpe entgast, sodann wurde in einem ausreichend großen Becherglas die beiden Lösungen miteinander vereinigt. Sofort wurden zu dieser Lösung 120 g festes Kaliumchlorid einer Teilchengröße kleiner als 0,1 mm und 120 g feinteiliges Kieselgel zugesetzt. Die Gesamtmasse wurde zu einer homogenen Paste sorgfältig durchgemischt, 15 Elektroden wurden in diese Paste hineingestellt, dann wurde 3 Minuten in einem Exsikkator abgesaugt.

Danach wurde der Exsikkator langsam belüftet, wo bei die Paste in die Elektroden hineingesaugt wurde. Die Elektroden blieben bis zum Auspolymerisieren im Becherglas stehen und waren dann fertig zur Weiterbearbeitung. Die Topfzeit des Polymers betrug ca. 20 Minuten.

So hergestellte Elektroden wurden mit entsprechend hergestellten Elektroden verglichen, bei denen dem Polymer kein Kieselgel und kein festes KCl zugesetzt worden war.

1. Druckwechselbeständigkeit

Durch eine pneumatische Impulsschaltung wurden die Elektroden abwechselnd 15 Minuten unter einem Druck von etwa 6 bar gesetzt und 15 Minuten entspannt. Der Versuch wurde bei Umgebungstemperatur mit 400 Zyklen durchgeführt. Die Elektroden tauchten in eine Mischung aus Bohremulsion und Redoxpuffer im Verhältnis 1 : 1 ein. Dieser Mischung waren 10% Kaliumdichromat zugegeben worden. Dieses tatsächlichen Verhältnissen in der Industrie entsprechende Gemisch ist jedem Bezugssystem sehr abträglich.

Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie in einer Lösung von 3 Mol KCl je Liter gegen eine Hg/Hg₂Cl₂-Bezugselektrode gemessen.

	Elektrode ohne Kieselgel + KCl		Elektrode mit Kieselgel + KCl	
	vor (mV)	nach (mV)	vor (mV)	nach (mV)
pH 4,01	-33,9	-21,5	-42,5	-41,7
pH 7,00	-33,1	-22,1	-40,9	-41,6
pH 9,21	-33,2	-24,1	-42,0	-43,3
KCl	-33,1	-16,9	-41,5	-40,4

Es ist ersichtlich, daß die Elektrode mit Kieselgel und KCl im organischen Polymer während der Versuchsdauer eine nahezu konstante Bezugsspannung besaß, während bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung erheblich abgesunken war.

2. Beständigkeit gegen Ultraschalleinfluß

In diesem Versuch wurden die gleichen Vergleichselektroden verwendet. Diese tauchten in Wasser ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Der Versuch wurde wiederum bei Umgebungstemperatur, und zwar während zwei Monaten, durchgeführt. Als Medium wurde Trinkwasser verwendet. Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie einer wäßrigen Lösung von 3 Mol KCl je Liter gemessen.

Pufferlösung	Bezugsspannung			
	Elektrode ohne Kieselgel + KCl		Elektrode mit Kieselgel + KCl	
	vor (mV)	nach (mV)	vor (mV)	nach (mV)
pH 4,01	-34,8	-20,9	-41,9	-41,0
pH 7,00	-34,2	-20,0	-41,1	-40,3
pH 9,21	-33,9	-18,5	-42,5	-41,2
KCl	-34,1	-19,5	-41,1	-40,7

Wiederum ist ersichtlich, daß unter der Einwirkung von Ultraschall bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung in der Versuchszeit von zwei Monaten stark abnahm, während die Bezugsspannung bei der erfundensgemäßen Meßsonde nahezu konstant blieb.

3. Beständigkeit gegen stark verschmutzte Lösungen

In einem weiteren Versuch wurde als Medium ein Abwasser aus der Papierindustrie mit geringen Sulfidkonzentrationen (mit Wasser 1 : 1 verdünnt) verwendet. Die Elektroden tauchten in das Medium ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Die Versuchsdauer betrug zwei Monate. Die Versuchstemperatur lag bei Umgebungstemperatur.

Pufferlösung	Bezugsspannung			
	Elektrode ohne Kieselgel + KCl		Elektrode mit Kieselgel + KCl	
	vor (mV)	nach (mV)	vor (mV)	nach (mV)
pH 4,01	-32,9	-39,3	-41,7	-40,8
pH 7,00	-32,2	-37,4	-41,1	-40,5
pH 9,21	-31,5	-44,0	-42,0	-41,0
KCl	-31,5	-10,4	-41,0	-41,9

Es ist ersichtlich, daß bei diesen Versuchsbedingungen die Bezugsspannung bei der Vergleichselektrode stark schwankte und teils zunahm, teils abnahm. Dieser Sachverhalt ist ein typisches Merkmal für einen verschmutzten Übergang zwischen Bezugselektrolyt und Meßlösung. Bei der erfundensgemäßen Meßsonde dagegen blieb die Bezugsspannung wieder nahezu konstant.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 4

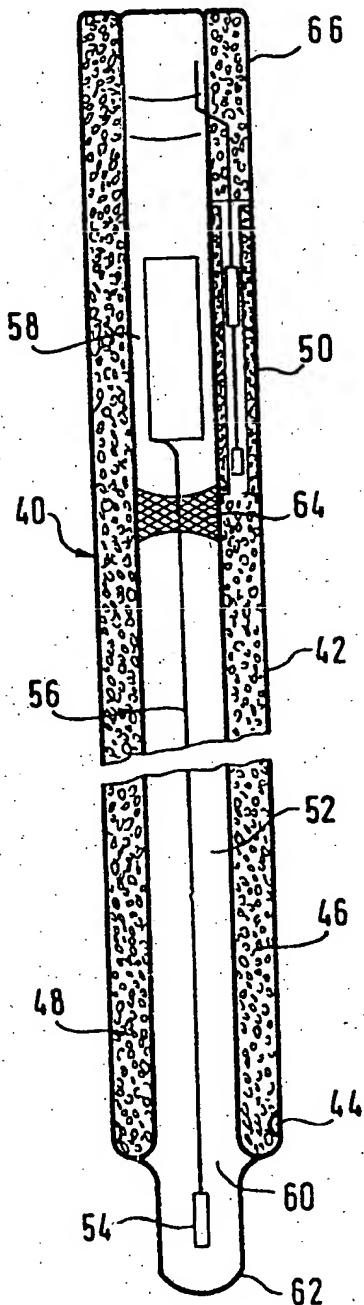
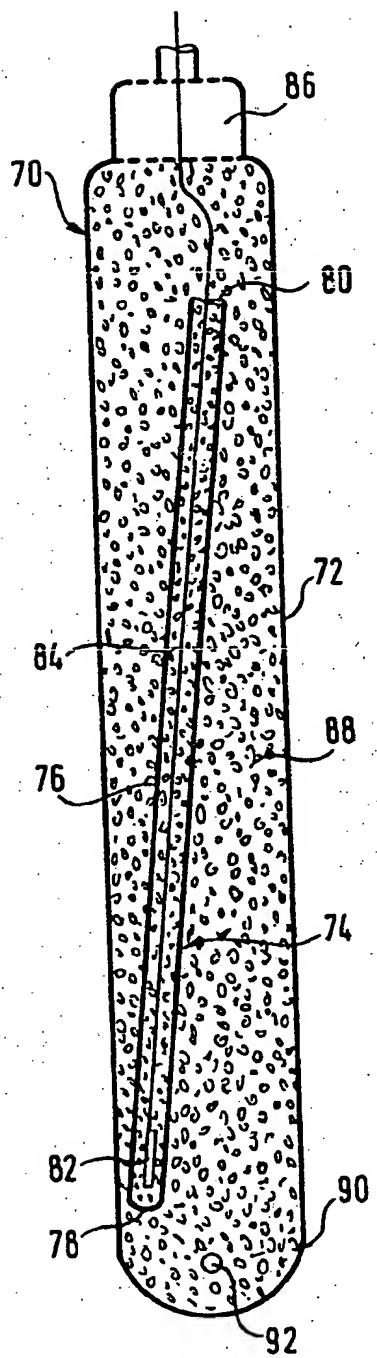


Fig. 5



BLANK PAGE

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

BLANK PAGE